

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3644222 A1

21 Aktenzeichen: P 36 44 222.4
22 Anmeldetag: 23. 12. 86
23 Offenlegungstag: 30. 7. 87

51 Int. Cl. 4:
C 07 D 493/08
C 07 D 407/12
C 07 D 307/60
// (C 07 D 493/08,
307:00)

Behördeneigentum

DE 3644222 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
25.12.85 JP P296114/85 25.12.85 JP P296115/85
18.04.86 JP P89242/86

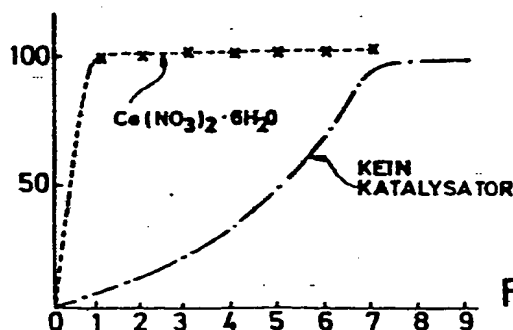
71 Anmelder:
Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

74 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Hinenoya, Masayoshi; Endo, Mamoru, Arai, Niigata,
JP

54 Verfahren zur Herstellung von Carboxylsäureanhydriden

Die vorliegende Erfindung schafft (1) ein Verfahren zur Herstellung eines farblosen aromatischen Säureanhydrids mit hoher Reinheit in hoher Ausbeute durch Reaktion einer aromatischen Carboxylsäure mit einer Carboxylgruppe, die an den aromatischen Kern gebunden ist, mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von zumindest einem Metallion, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ionen der Metalle der Gruppen I, II, III, V, VII und VIII des Periodensystems besteht und (2) ein Verfahren zur Herstellung eines Säureanhydrids durch Austauschreaktion eines organischen Carboxylsäureanhydrids und einer Carboxylsäure in Gegenwart von zumindest 5 ppm von zumindest einem Metallion, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co-, Ni-, Mn-, Fe-, Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Cu-, Zn-, Al-, Ti- und V-Ionen besteht.



DE 3644222 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Carboxylsäureanhydrids, **gekennzeichnet durch den Schritt** der Reaktion einer organischen Carboxylsäure mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von zumindest einem Metallion, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ti und Metallen der Gruppen I, II, III, V, VII und VIII des Periodensystems besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Carboxylsäure eine aromatische Carboxylsäure mit (einer) Carboxylgruppe(n) an ihrem aromatischen Ring ist und das Metallion aus der Gruppe der Metalle der Gruppen I, II, III, V, VII und VIII des Periodensystems ausgewählt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallion ein Ion ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co, Ni, Mn, Fe, Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Al, Ti und V ausgewählt ist und in einer Menge von 5 ppm oder mehr vorhanden ist.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallion aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co, Ni, Mn, Fe, Li, Na, K, Mg, Ba, Ca, Cu, Zn, Al, Ti und V besteht.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallion aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co, Ni, Mn und Magnesium besteht.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallion bei 5 ppm oder mehr vorhanden ist.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Carboxylsäure eine Polycarboxylsäure mit Carboxylgruppen in ortho-Stellungen zueinander an dem aromatischen Ring ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Carboxylsäure eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische Carboxylsäure ist.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedere aliphatische Säureanhydrid 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedere aliphatische Säureanhydrid Essigsäureanhydrid oder Propionanhydrid ist.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf (1) ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Säureanhydrids aus einer aromatischen Carboxylsäure und einem Säureanhydrid.

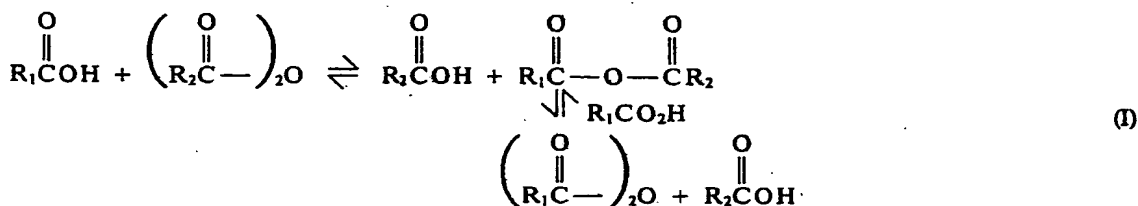
Die Erfindung bezieht sich ebenfalls (2) auf ein Verfahren zur Herstellung eines Säureanhydrids durch Austauschreaktion eines organischen Carboxylsäureanhydrids und einer Carboxylsäure.

(1) Aromatische Säureanhydride, insbesondere Pyromellitanhydrid (nachfolgend als PMDA bezeichnet) und 3,4,3',4'-Benzophenontetracarboxylsäuredianhydrid (nachfolgend als BTPDA bezeichnet) sind wichtige industrielle Ausgangsmaterialien, die in breitem Umfang als Härter für wärmebeständige Harze wie Polyamid- oder Epoxyharze verwendet werden.

Die Sorten von PMDA und BTDA sind vielfältig, und sie werden in Abhängigkeit von ihrer Verwendung ausgewählt. In jüngster Zeit wird von ihnen nicht nur eine hohe Reinheit, sondern ebenfalls ein geringer Färbungsgrad gefordert. Die Produkte mit geringer Reinheit oder einem hohem Färbungsgrad haben nur einen geringen kommerziellen Wert.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von BTDA oder PMDA umfassen (1) eines, bei dem die korrespondierende freie Säure auf eine hohe Temperatur erwärmt wird, (2) eines, bei dem die freie Säure zusammen mit dem Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid erwärmt wird, (3) eines, bei dem die korrespondierende Alkyl-substituierte Verbindung in der Gasphase oxidiert wird, gefolgt von Dehydrierung. Von diesen erfordern die Verfahren (1) und (3) eine solche hohe Temperatur von über 200°C, so daß das erhaltene Produkt bedenklich gefärbt ist. Obwohl durch das Verfahren (2), bei dem ein Säureanhydrid verwendet wird, das Produkt mit einem relativ geringen Färbungsgrad erhalten werden kann, ist es gewöhnlich schwierig, durch dieses Verfahren ein Produkt mit einer Reinheit von 99% oder größer zu erhalten, sogar wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird, die Reaktionszeit verlängert wird oder die Menge des verwendeten Säureanhydrids erhöht wird, und eher wird der Färbungsgrad erhöht.

(2) Von der Vielzahl der bekannten Verfahren zur Herstellung von Carboxylsäureanhydriden ist das Verfahren, bei dem ein Säureanhydrid wie Essigsäureanhydrid verwendet wird, das industriell wertvollste Verfahren, da keine spezielle Reaktionsvorrichtung erforderlich ist. Der Mechanismus dieser Reaktion wird so angenommen, wie durch die folgende allgemeine Formel (I) gezeigt, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird gewöhnlich durch Erwärmen erhöht:



worin R₁ und R₂ jeder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe oder ähnliche darstellen.

Das herkömmliche Verfahren, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erwärmen auf eine hohe Temperatur von 100°C oder höher erhöht wird, zeigt Probleme, da das Ausgangs-Säureanhydrid und das resultierende Säureanhydrid eine relativ geringe thermische Stabilität haben. Wenn z. B. Essigsäureanhydrid als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird es zersetzt, um Essigsäure und ein Keten zu bilden, das polymerisiert wird, um eine teerartige Substanz zu bilden.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diese Probleme zu lösen.

Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, durch das obengenannte Verfahren, bei dem ein Säureanhydrid verwendet wird, ein aromatisches Säureanhydrid zu erhalten, das eine hohe Reinheit und einen geringen Färbungsgrad aufweist.

Die beigefügten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 graphische Darstellungen der Ergebnisse der Beispiele 2, 3, 4, 5, 7 bzw. 10,

Fig. 7 und 8 graphische Darstellungen der Ergebnisse der Beispiele 13 bzw. 14 und

Fig. 9 und 10 die Reaktionsgeschwindigkeiten in den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel.

Nach intensiven Untersuchungen der Verfahren zur Herstellung von BTDA oder PMDA wurde gefunden, daß das Produkt mit hoher Reinheit und geringem Färbungsgrad unter milden Bedingungen in einer ziemlich kurzen Zeit erhalten werden kann, indem die Reaktion in Gegenwart eines speziellen Metallions durchgeführt wird.

Nach der Erfindung wird das organische Carboxylsäureanhydrid durch den Schritt der Reaktion einer organischen Carboxylsäure mit einem niederen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von zumindest einem Metallion hergestellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ti und Metallen der Gruppen I, II, III, V, VII und VIII des Periodensystems besteht.

Es ist bevorzugt, daß die organische Carboxylsäure eine aromatische Carboxylsäure mit (einer) Carboxylgruppe(n) an ihrem aromatischen Ring ist und das Metallion aus der Gruppe der Metalle der Gruppen I, II, III, V, VII und VIII des Periodensystems ausgewählt ist. Es ist ebenfalls bevorzugt, daß das Metallion ein Ion ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co, Ni, Mn, Fe, Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Al, Ti und V besteht und in einer Menge von 5 ppm oder mehr vorhanden ist.

Es ist bevorzugt, daß das Metallion mit 5 ppm oder mehr vorhanden ist.

Das Metallion wird in Form seines Salzes, wie seines Nitrates oder Acetates, oder wahlweise seines Hydroxids oder Chlorids verwendet.

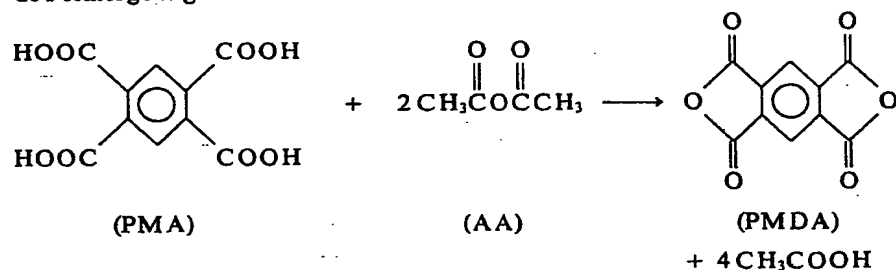
Von den obengenannten Metallionen sind Co, Ni, Mn, Fe, Li, Na, K, Mg, Ba, Ca, Cu, Zn, Al und V bevorzugt. Von diesen sind Co, Ni, Mn und Mg im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit besonders bevorzugt. Die Konzentration des Metallions in dem Reaktionssystem beträgt vorzugsweise mindestens 5 ppm.

Die niederen aliphatischen Säureanhydride sind bevorzugt die mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäure- und Propionanhydrid. Sie können entweder allein oder in Form einer Mischung von diesen verwendet werden.

Die aromatische Carboxylsäuren mit einer Carboxylgruppe, die an den aromatischen Kern gebunden ist, sind nicht besonders eingeschränkt, und sie umfassen z. B. Monocarboxylsäure, Dicarboxylsäure, Tricarboxylsäure und Tetracarboxylsäure. Von diesen sind in der Erfindung Polycarboxylsäuren mit der Carboxylgruppe in o- oder peri-Stellungen bevorzugt. Beispiele davon umfassen Benzoesäure, Phthalsäure, Trimellitsäure, Phromellitsäure, 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure und 2,2',3,3'-Diphenyltetracarbonsäure genauso wie 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonether und Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether.

Diese aromatischen Carboxylsäuren können halogenierte sein, deren Kern z. B. mit Chlor substituiert ist.

Die erfindungsgemäße Reaktion von z. B. Pyromellitsäure (PMA) mit Essigsäureanhydrid ist durch die folgende Formel gezeigt:



Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren liegt vom ökonomischen Gesichtspunkt her im Bereich von vorzugsweise 10°C bis um den Siedepunkt des Dehydrierungsmittel herum (niederes aliphatisches Säureanhydrid) und besonders bevorzugt von etwa 50 bis 130°C.

Das Dehydrierungsmittel wird zumindest in einer Menge verwendet, die der verwendeten aromatischen Carboxylsäure äquivalent ist, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Äquivalente pro Äquivalent der Säure, da es ebenfalls als Reaktionslösungsmittel verwendet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Säureanhydride mit hoher Reinheit und einem geringen Färbungsgrad unter milden Bedingungen in einer kurzen Zeit erhalten werden.

(2) Nach umfangreichen Untersuchungen der Verfahren zur Beschleunigung der Austauschreaktion zwischen einem organischen Carboxylsäureanhydrid und einer Carboxylsäure wurde gefunden, daß diese Reaktion merklich beschleunigt wird, indem ein bestimmtes Metallion als Katalysator zugegeben wird. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Basis dieser Erkenntnis.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Säureanhydrids, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Austauschreaktion eines organischen Carboxylsäureanhydrids und einer Carboxylsäure in Gegenwart von zumindest 5 ppm von zumindest einem Metallion durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Co-, Ni-, Mn-, Fe-, Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Cu-, Zn-, Al-, Ti und V-Ionen besteht.

Die vorliegende Erfindung kann leicht durchgeführt werden, indem lediglich eine katalytische Menge eines Salzes oder Hydroxids des (der) obengenannten Metalls (Metalle) einer Mischung des organischen Carboxylsäureanhydrids und der Carboxylsäure zugegeben wird.

Nach der vorliegenden Erfindung wird das Metallion in Form seines Salzes wie des Nitrats oder des Acetats oder wahlweise seines Hydroxids oder Chlorids verwendet. Von den obengenannten Metallionen sind Co, Ni und Mn im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit besonders bevorzugt.

Diese Metallionen müssen in einer Menge von mindestens 5 ppm im Reaktionssystem enthalten sein, um ihre katalytischen Wirkungen zu zeigen.

Die organischen Carboxylsäureanhydride sind Fettsäureanhydride mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Essigsäure- und Propionanhydride. Sie können ebenfalls in Form ihrer Mischungen verwendet werden.

Die Carboxylsäuren der vorliegenden Erfindung sind nicht besonders begrenzt, und jede von ihnen kann verwendet werden, die in die entsprechenden Anhydride durch Austauschreaktion mit dem Säureanhydrid umgewandelt werden kann. Diese umfassen aliphatische, aromatische, alicyclische und heterocyclische Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und andere Polycarboxylsäuren. Von diesen sind aliphatische Carboxylsäuren bevorzugt.

Beispiele der Carboxylsäuren umfassen Propionsäure, Succinsäure, Maleinsäure, Phenylpropionsäure, Monochloressigsäure und Acrylsäure.

Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren wird geeignet in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsmaterialien ausgewählt. Gewöhnlich liegt die Temperatur vorzugsweise im Bereich von etwa 10°C bis um den Siedepunkt des Ausgangsmaterials oder des Produktes.

In der vorliegenden Erfindung wird das organische Carboxylsäureanhydrid in einer Menge von mindestens einem Äquivalent pro Äquivalent der Carboxylsäure verwendet. In der erfindungsgemäßen Reaktion wird die Umwandlung durch die thermodynamische Stabilität der entsprechenden Komponenten bei dieser Reaktionstemperatur bestimmt, da es eine Gleichgewichtsreaktion ist. Wenn es erforderlich ist, das Anhydrid in einer so gering wie möglichen Menge zu verwenden, wird die gebildete Säure (wie Essigsäure, die gebildet wird, wenn Essigsäureanhydrid verwendet wird) aus dem Reaktionssystem durch Destillation oder ähnliches entfernt. In diesem Fall wird die im wesentlichen stöchiometrische Menge des Essigsäureanhydrids ausreichen. Auch wenn das gewünschte Anhydrid aus dem Reaktionssystem in Form von Kristallen entfernt wird, kann die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe mit der im wesentlichen stöchiometrischen Menge des Essigsäureanhydrids erreicht werden.

Wenn der Katalysator der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird die Reaktion in einem kurzen Zeitraum unter milden Bedingungen abgeschlossen, und die Bildung einer teerartigen Substanz wird gehemmt. Weiterhin wird nach der vorliegenden Erfindung die Herstellung einer thermisch instabilen Substanz ermöglicht.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde der Färbungsgrad (APHA) nach dem Auflösen von 5 g der Probe in 50 ml Aceton bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1

90 g Pyromellitsäure (PMA) mit einer Reinheit von 98% und 152 g Essigsäureanhydrid (AA) (Molverhältnis AA/PMA = 4,26) wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasentemperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 130°C erhöht. Die Temperatur wurde 5 h lang bei 130°C gehalten und dann in 1 h auf 25°C verringert.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, um feuchte Kristalle zu erhalten, die im Vakuum getrocknet wurden, um 69,2 g weißes PMDA zu erhalten. Das Produkt hatte eine Reinheit von 98,3% und einen APHA-Wert von 35. Die Ausbeute betrug 89,6%.

Vergleichsbeispiele 2 und 3

Das gleiche Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer daß die Menge der zugeführten AA und die Reaktionszeit verändert wurden. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Vergleichsbeispiels 1 in Tabelle I gezeigt.

Tabelle 1

	AA/PMA (Molverhältnis)	Reaktionszeit (h)	Reinheit von PMDA (%)	APHA
Vergl. Beispiel 1	4.26	5	98.3	35
Beispiel 2	4.32	7	98.5	45
Beispiel 3	5.08	5	98.0	45

Aus Tabelle 1 wird deutlich, daß in Abwesenheit des Metallions die Reinheit von PMDA nicht erhöht werden konnte, sogar wenn die Menge der zugeführten AA erhöht wurde oder die Reaktionszeit verlängert wurde.

Beispiel 1

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ als Katalysator zugegeben wurden ($\text{Co}/\text{PMA} = 225 \text{ ppm}$). 69,3 g weißes PMDA wurden erhalten. Das Produkt hatte eine Reinheit von 99,5% und einem APHA-Wert von 35. Die Ausbeute betrug 89,6%.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4

90 g PMA mit einer Reinheit von 98% und 152 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasentemperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 70°C erhöht. Danach wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion wurden bei gegebenen Zeitintervallen Proben der Reaktionsflüssigkeit entnommen und einer GC-Analyse unterzogen, um die Umwandlung von PMA in PMDA zu bestimmen. Dasselbe Verfahren wie oben wurde wiederholt, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat als Katalysator zugegeben wurden und das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung wurde bei einer Blasentemperatur von 70°C geprüft. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt. Das in Beispiel 2 erhaltene PMDA hatte eine Reinheit von 99,3% und einen APHA-Wert von 25.

Aus Fig. 1 wird deutlich, daß, wenn der Katalysator verwendet wurde, die Reaktion sogar bei einer niedrigen Temperatur in einem kurzen Zeitraum abgeschlossen wurde und folglich konnte ein farbloses Produkt mit einer ziemlich hohen Qualität erhalten werden.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 5

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, außer daß die Temperatur auf 20°C geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt.

Beispiel 4

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 2 wurde wiederholt, außer daß 100 mg Kobaltacetat $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 110 mg Eisensulfat $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, 100 mg Calciumnitrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 47 mg Kaliumnitrat, 110 mg Nickelnitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mg Manganacetat $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mg Natriumnitrat oder 350 mg Aluminiumnitrat $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ als Katalysator zugegeben wurden. Das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung in jedem Falle ist in Fig. 3 gezeigt. Wenn Kobaltacetat oder Nickelnitrat verwendet wurden, war die Reaktion abgeschlossen, bevor die Temperaturerhöhung abgeschlossen war.

Beispiel 5

150 g 3,4,3',4'-Benzophenontetracarboxylsäure (BTCA) mit einer Reinheit von 99,5% und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. 100 mg Kobaltnitrat, 36 mg Magnesiumhydroxid, 128 mg Zinkacetat oder 23 mg Kupfer(I)-chlorid wurden als Katalysator zugegeben. Die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht, und die Umwandlung wurde entsprechend der Gaschromatographie bei 70°C verfolgt, um die in Fig. 4 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

Wenn kein Katalysator verwendet wurde, waren 9 bis 10 h erforderlich, um die Reaktion abzuschließen. Wenn Kobalt oder Magnesium verwendet wurden, war die Reaktion abgeschlossen, ehe die Temperaturerhöhung abgeschlossen war. Wenn Kupfer oder Zink verwendet wurden, war die Reaktion in 4 h abgeschlossen.

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 7

150 g BTCA mit einer Reinheit von 99,5% und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. In Beispiel 6 wurde ein Kobaltnitratkatalysator zugegeben, in Vergleichsbeispiel 7 wurde keiner zugegeben. Die Mischung wurde 4 h auf eine Reaktionstemperatur von 105°C erwärmt und dann auf 25°C abgekühlt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, um feuchte Kristalle zu erhalten, die im Vakuum getrocknet wurden, um BTDA zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Katalysator	Co/BTCA (ppm)	Ausbeute	Reinheit
Beispiel 6	Zugabe von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135	91,0%	99,3%
Vergl. Beispiel 7	keiner	0	91,0%	98,5%

Vergleichsbeispiel 8

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß 0,11 g Chromacetat als Katalysator verwendet wurden. 7 bis 8 h waren erforderlich, um die Reaktion abzuschließen, und kein katalytischer Effekt wurde festgestellt.

Vergleichsbeispiel 9

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß 37 mg Zinnchlorid als Katalysator verwendet wurden. 6 bis 7 h waren erforderlich, um die Reaktion abzuschließen, und kein katalytischer Effekt wurde bemerkt.

Beispiel 7

100 g BTCA, 157 g Propionanhydrid und 154 mg Kobaltnitrat wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 100°C erhöht. Danach wurde die Blasen-temperatur bei 100 bis 105°C gehalten. Die Umwandlung wurde verfolgt, um die in Fig. 5 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

Beispiel 8

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, außer daß die Menge an Kobaltnitrat auf 15 mg verringert wurde (Kobaltkonzentration im Reaktionssystem: 12 ppm). Die Reaktion wurde in 2 h abgeschlossen, und ausreichende katalytische Wirkungen wurden aufgezeigt.

Beispiel 9

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß eine Mischung von 0,1 g Kobaltnitrat und 0,1 g Manganacetat als Katalysator verwendet wurde. Das erhaltene PMDA hatte eine Reinheit von 99,8%.

Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 10

90 g PMA mit einer Reinheit von 98% und 152 Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Blasen-temperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 70°C erhöht. Danach wurde die Reaktion bei dieser Temperatur durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion wurden bei gegebenen Zeitintervallen Proben der Reaktionsflüssigkeit gezogen und GC-Analyse unterzogen, um die Umwandlung von PMA ind PMDA zu bestimmen. Das gleiche Verfahren wie oben wurde wiederholt, außer daß 70 mg Bariumhydroxid als Katalysator zugegeben wurden, und das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung wurde geprüft, wobei die Blasen-temperatur bei 70°C gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 gezeigt.

Aus Fig. 6 wird deutlich, daß, wenn der Katalysator verwendet wurde, die Reaktion sogar bei geringer Temperatur in einem kurzen Zeitraum abgeschlossen wurde, und folglich konnte ein farbloses Produkt mit ziemlich hoher Qualität erhalten werden.

Beispiel 11

150 g 3,4,3',4'-Benzophenontetracarboxylsäure (BTCA) mit einer Reinheit von 99,5% und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. 84 mg Bariumhydroxid wurden zugegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht. Danach wurde die Umwandlung durch Gaschromatographie bei 70°C verfolgt. Die Reaktion wurde in 3,5 h abgeschlossen.

Wenn kein Katalysator verwendet wurde, waren 9 bis 10 h erforderlich, um die Reaktion abzuschließen. Folglich wurden die Wirkungen von Bariumhydroxid deutlich.

Beispiel 12

150 g BTCA mit einer Reinheit von 99,5% und 180 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. 46 mg Calciumhydroxid wurden als Katalysator zugegeben. Die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht, und danach wurde die Umwandlung durch Gaschromatographie bei 70°C verfolgt. Die Reaktion wurde nach der Temperaturerhöhung in 30 min abgeschlossen. Somit wird deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer und die Wirkungen des Katalysators erkennbarer waren als die, die erhalten wurden, wenn Calciumnitrat verwendet wurde.

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel 11

102 g Essigsäureanhydrid und 74 g Propionsäure wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde in 1 h auf 70°C erhöht. Die Reaktion wurde durch Gaschromatographie verfolgt, während die Temperatur bei 70°C gehalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 7 gezeigt, sie zeigen, daß 2 h erforderlich waren, um die Gleichgewichtsreaktion zu erreichen (siehe durchgehende Linien in Fig. 7). Wenn das gleiche Verfahren wie oben wiederholt wurde, außer daß 0,8 g Kobaltnitrat als Katalysator verwendet wurde, erreichte die Reaktion das Gleichgewicht nach Rühren von 10 min bei 20°C (siehe unterbrochene Linien in Fig. 7). Es wurde kein teerartiges Produkt gebildet.

Beispiel 14

88,5 g Succinsäure und 153 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben, und die Temperatur wurde

in 1 h auf 50°C erhöht. Das Verhältnis an Essigsäure-Nebenprodukt zu Essigsäureanhydrid wurde durch Gaschromatographie verfolgt, während die Temperatur bei 50°C gehalten wurde (siehe durchgehende Linie in Fig. 8).

Wenn die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt wurde, außer daß 0,1 g Kobaltnitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ zugegeben wurden, wurde die Reaktion abgeschlossen, bevor die Temperaturerhöhung abgeschlossen wurde. Wenn die Menge an Kobaltnitrat auf 20 mg verringert wurde, wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (siehe unterbrochene Linie in Fig. 8). Es wurde kein teerartiges Produkt gebildet.

Beispiele 14 bis 17 und Vergleichsbeispiel 12

200 g Ethylacetat, 32,5 g Monochloressigsäure (MCA) und 25 g des in Tabelle 3 aufgeführten Katalysators wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben eingegeben, und die Mischung wurde bis zu der in Tabelle 3 angegebenen Temperatur erwärmt. Bei dieser gegebenen Temperatur wurden 17,5 g Essigsäureanhydrid (AA) der Mischung zugegeben, und die Reaktion wurde fortgesetzt. Nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid wurde das Ziehen von Proben aus der Reaktionsmischung in 5, 30 und 60 min fortgesetzt. Sie wurden durch Gaschromatographie auf Monochloressigsäure und Essigsäureanhydrid analysiert. Mit der folgenden Gleichung wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnet:

$$\frac{d(\text{MCA})}{dt} = k (\text{MCA})^2 \times (\text{AA})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Katalysator	Menge (ppm)	Reakt.-Temperat. (°C)	k ($\text{l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{h}$)
Beispiel 14	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	40	28.4
		100	60	49.7
Beispiel 15	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	40	20.0
		100	60	95.9
Beispiel 16	MgCl_2	100	40	113.1
		100	60	51.0
Beispiel 17	CaCl_2	100	40	70.8
		100	60	4.9
Vergl. Beispiel 12	keiner	0	40	9.5
		0	60	

50 g Itaconsäure und 78,5 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben gegeben. Danach wurden 0,09 g Magnesiumacetat mit der Formel: $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 40°C erhöht, um mit der Reaktion fortzufahren. Der Beginn der Reaktion, d. h. der Zeitpunkt Null, wurde an dem Punkt festgelegt, bei dem die Reaktionstemperatur 40°C erreicht hatte. Danach wurde das Verhältnis der hergestellten Essigsäure zum Essigsäureanhydrid periodisch durch Gaschromatographie bestimmt.

Separat wurde in der gleichen Weise wie oben ein Kontrollversuch durchgeführt, außer daß Magnesiumacetat nicht zugegeben wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 9 gezeigt.

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, daß die Reaktion zur Anhydrierung während des Schrittes des Erwärmens in dem Beispiel, das den Katalysator verwendet, nahezu abgeschlossen wurde. Es wird erwartet, daß dieses Beispiel bei geringer Temperatur effektiv arbeiten kann.

Die Reaktionszeit dieses Beispiels wurde um 1/7 von der des Vergleichsbeispiels verkürzt, das keinen Katalysator verwendet.

Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel 14

50 g Itaconsäure und 43,2 g Essigsäureanhydrid, das Molverhältnis des ersteren zum letzteren beträgt 1, wurden mit 0,09 g Magnesiumacetat gemischt. Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 18 durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt. Es wird deutlich, daß die Reaktion in 1,5 h abgeschlossen war.

Separat wurden Itaconsäure und Essigsäureanhydrid in einer Menge des 4fachen der Itaconsäure in bezug auf Mol auf 60 bis 70°C bei reduziertem Druck erwärmt. Die Reaktion zur Anhydrierung wurde durchgeführt, während die erzeugte Essigsäure daraus entfernt wurde. Dieses Verfahren ist in D'Allelo, Gaetano F. Huemmer, T. F., Journal of Polymer Science, Polym. Chem. Ed. Band 5, Nr. 2, Seiten 307—321 (1967) gezeigt. Die Produktionsflüssigkeit veränderte sich zu Braun, und es wurde kein farbloses Produkt erhalten. Die Ursache dafür ist, daß die Reaktionsmischung während eines langen Zeitraumes 60 bis 70°C ausgesetzt war.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung des Katalysators wirksam ist, um die Reaktion bei niedriger

36 44 222

Temperatur während kürzerer Zeiträume durchzuführen als bei den Vergleichsbeispielen, und zusätzlich wurde das Produkt am Verfärben gehindert.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

NAOHGERECHT

3644222

P 20 613

Nummer:
Int. Cl.⁴:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

36 44 222
C 07 D 493/08
23. Dezember 1986
30. Juli 1987

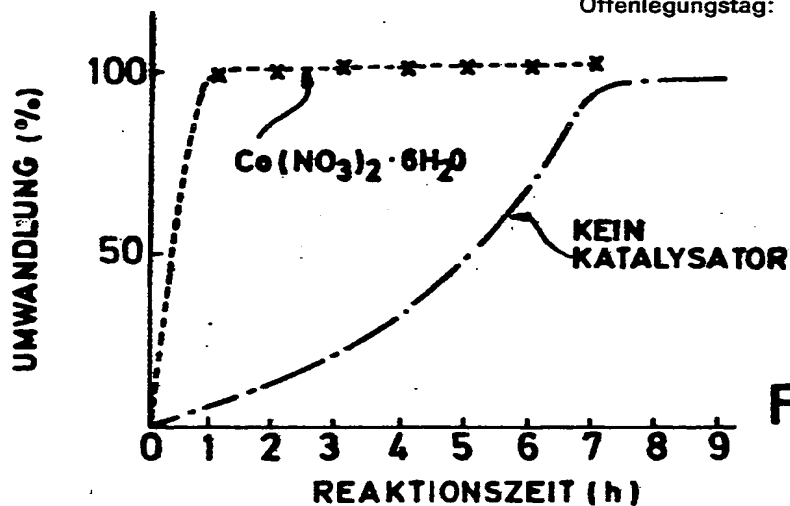


FIG. 1

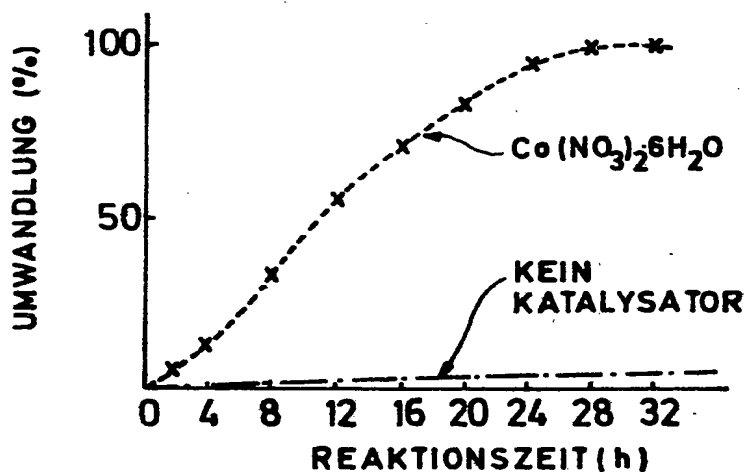


FIG. 2

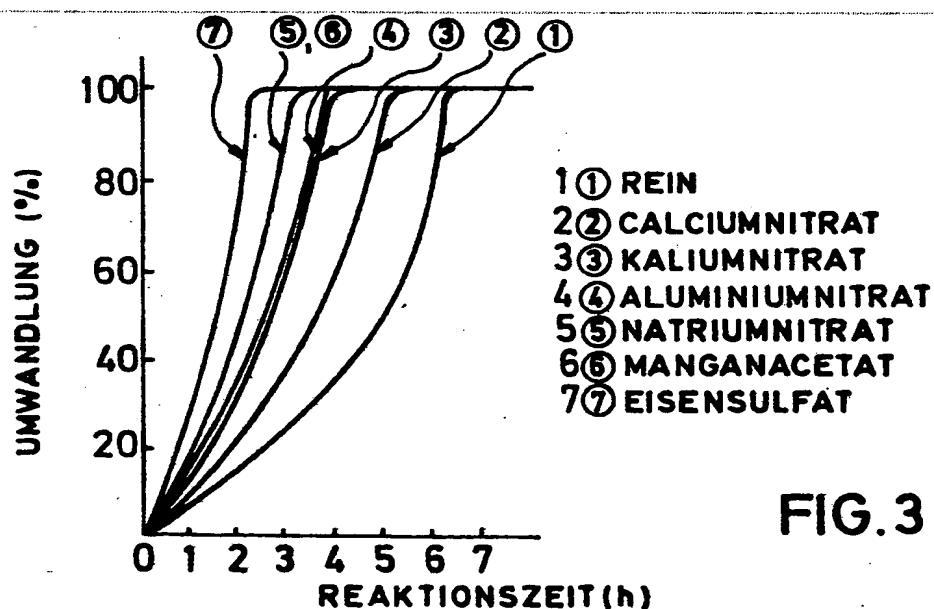
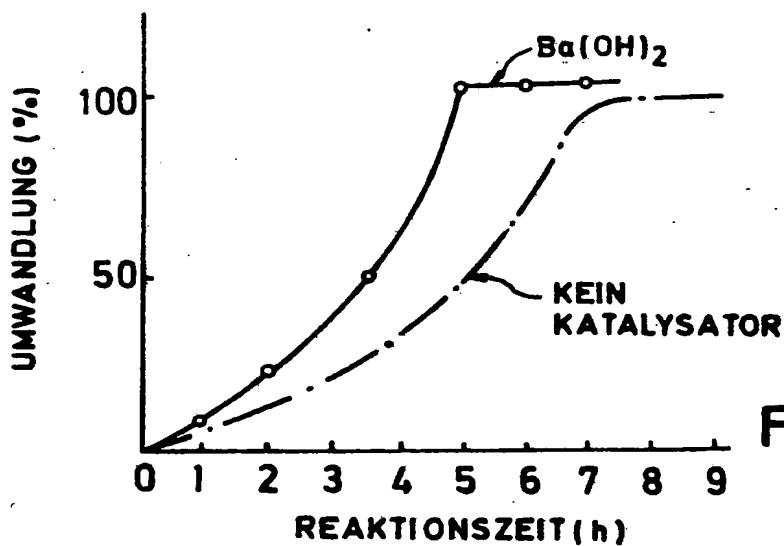
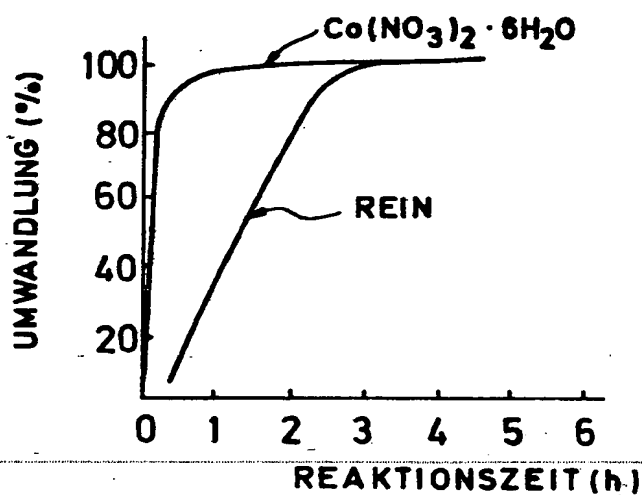
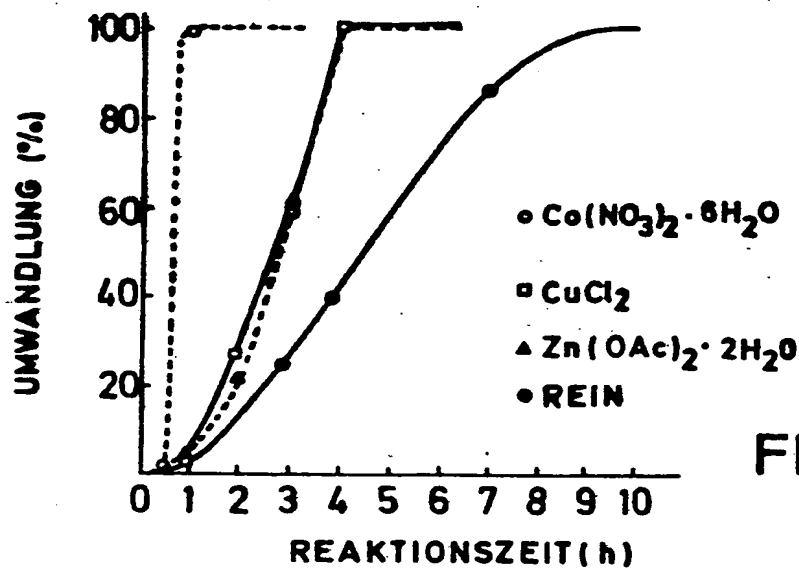


FIG. 3

3644222



3644222

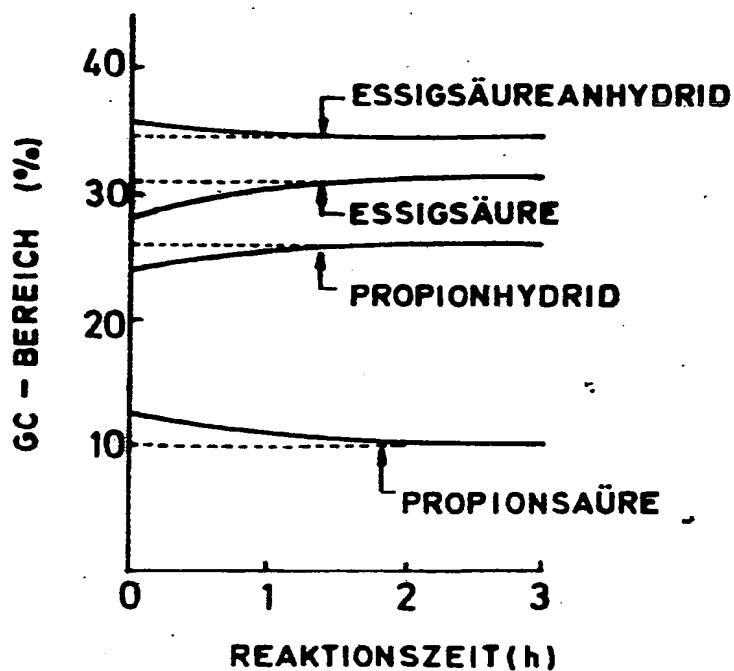


FIG. 7

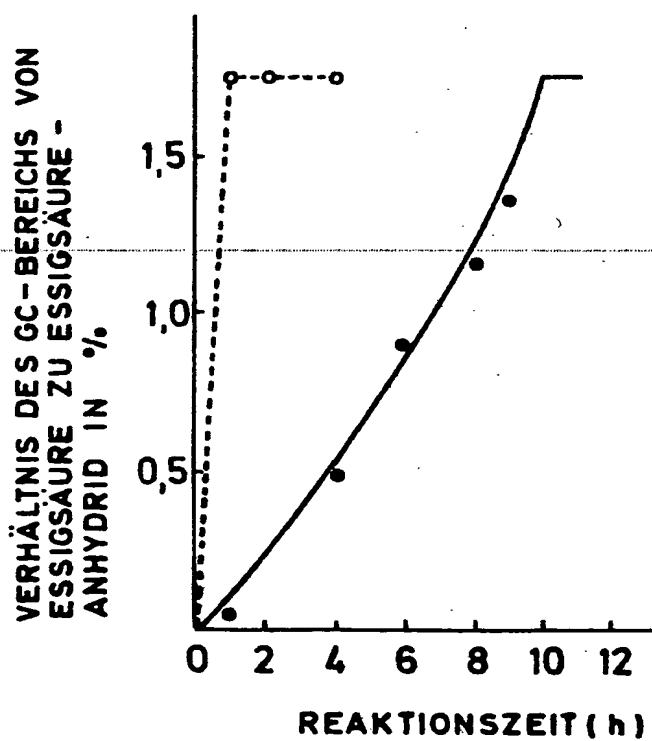


FIG. 8

3644222

7 20 013

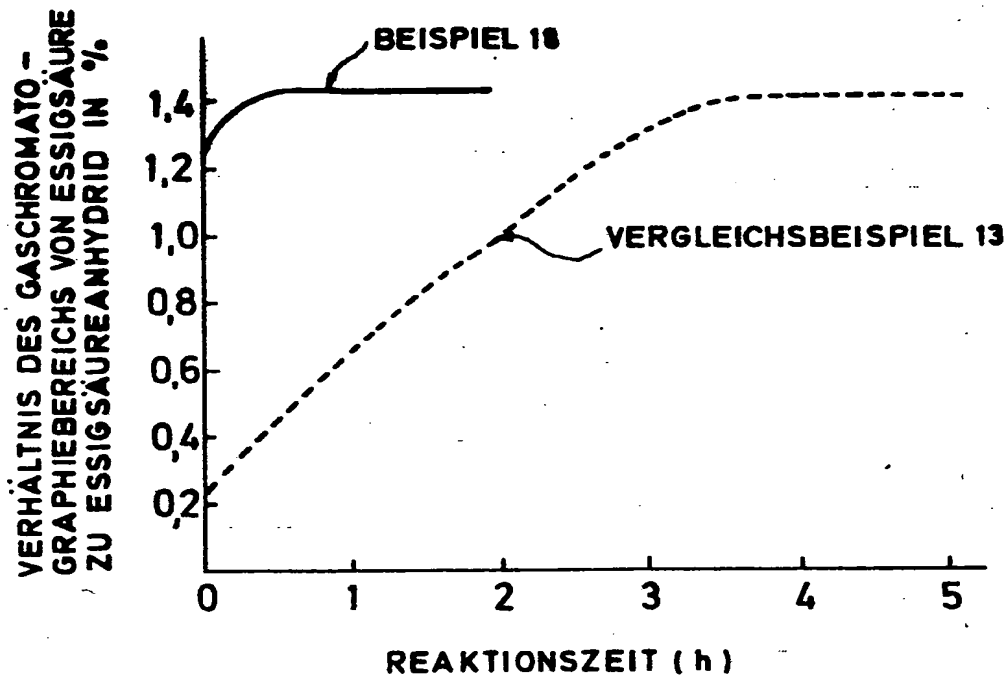


FIG.9

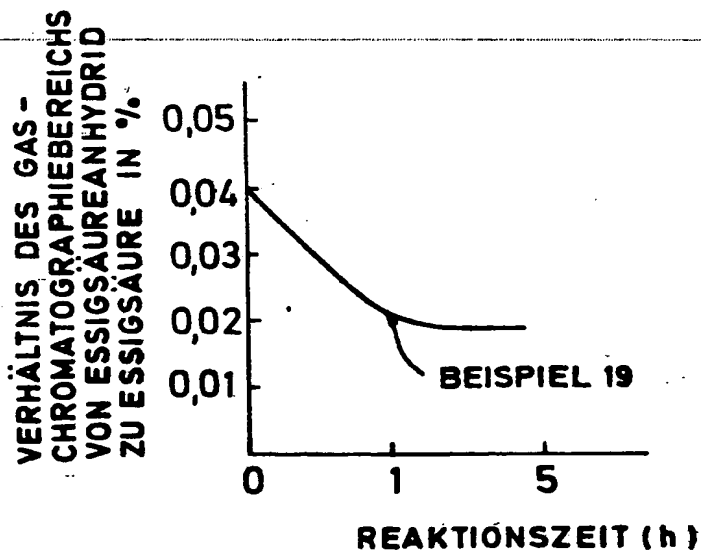


FIG.10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.